

А. П. Воловоденко, Р. Е. Трифонов, П. В. Плеханов^а,
Г. Л. Русинов^а, Д. Г. Береснев^а, В. А. Островский

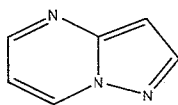
ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ НЕКОТОРЫХ АННЕЛИРОВАННЫХ АЗОЛОАЗИНОВ

Количественно исследована первичная и вторичная протонизация аннелированных азолазинов — пиразоло[1,5-*a*]пиримидина ($pK_{\text{BH}^+} 0.03 \pm 0.02$, $pK_{\text{BH}^{2+}} -7.87 \pm 0.30$), 1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4-триазина ($pK_{\text{BH}^+} -0.04 \pm 0.02$, $pK_{\text{BH}^{2+}} -8.00 \pm 0.10$), 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидина ($pK_{\text{BH}^+} 0.21 \pm 0.03$, $pK_{\text{BH}^{2+}} -9.00 \pm 0.09$) и его 6R-производных (R = NO₂, Br, Cl) в водных растворах. Изученные аннелированные азолазины являются более слабыми основаниями по сравнению с их неаннелированными аналогами. Согласно квантово-химическим расчетам (AM1), протонирование данных гетероциклов может проходить как по азольному, так и азиновому фрагментам молекулы.

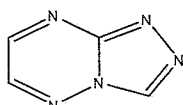
Ключевые слова: аннелированные азолазины, основность, протонизация, прототропная таутомерия.

Аннелированные азолазины представляют собой бициклические системы с несколькими гетероатомами, находящимися как в азольном, так и азиновом фрагментах. Развитие химии аннелированных азолазинов обусловлено их широким использованием в медицине и координационной химии. Пурин и его производные являются важнейшей составной частью нуклеиновых кислот [1]. Азолазиновые фрагменты входят в структуру многих биологически активных веществ, в том числе и лекарственных препаратов широкого спектра действия [2—4]. Азолазины образуют устойчивые комплексы с различными ионами металлов, что определяет перспективность их использования в качестве ингибиторов коррозии и систем для промышленной очистки сточных вод [5, 6]. Бензаннелированные азолазины служат интересными объектами для исследования таких фундаментальных свойств гетероциклических соединений, как таутомерия, ароматичность и др. [7, 8]. Способность к проявлению свойств кислот и оснований во многом определяет биологическую активность, эффективность комплексообразования, а также некоторые другие химические и физико-химические свойства гетероциклов. Кислотно-основные свойства азолазинов практически не исследованы. Исключение составляют пурины, птеридины [1, 9, 10].

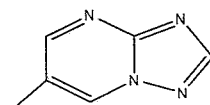
В настоящей работе спектрофотометрическим методом исследованы протоли- тические равновесия пиразоло[1,5-*a*]пиримидина (1), 1,2,4-триазоло[4,3-*b*]-1,2,4- триазина (2), а также незамещенного 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидина (3) и его производных: 6-нитро- (4), 6-бром- (5) и 6-хлор-1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидинов (6) в водных растворах серной кислоты. Определены константы основности (pK_{BH^+}) нейтральных молекул 1—6, а также монопротонированных форм ($pK_{\text{BH}^{2+}}$) незамещенных гетероциклов 1—3. Наряду с экспериментальным исследованием выполнен теоретический анализ азолазинов. Методом AM1 рассчитаны энтальпии образования свободных оснований 1—6, а также различных таутомерных форм моно- и дикатионов. С учетом образования наиболее термодинамически устойчивых моно- и дипротонированных форм рассчитано сродство к протону в газовой фазе (P_A) свободных оснований и соответствующих катионов.



1



2

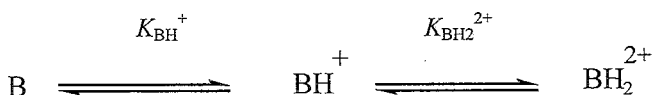


3—6

3 R = H; 4 R = NO₂; 5 R = Br; 6 R = Cl

Протонирование свободных оснований 1—6 и соответствующих монокационов отражается в электронных спектрах поглощения [11].

Особенностью азолазинов как оснований является наличие нескольких неравноценных центров основности в азольном и азиновом фрагментах молекулы. В связи с этим следует допускать возможность не только моно-, но и дипротонирования данных гетероциклов.



При протонировании азолазинов 1—6 возможно образование от 2 до 4 различных таутомерных форм монокационов и от 2 до 6 форм дикационов. Этот факт значительно усложняет интерпретацию картины протонирования.

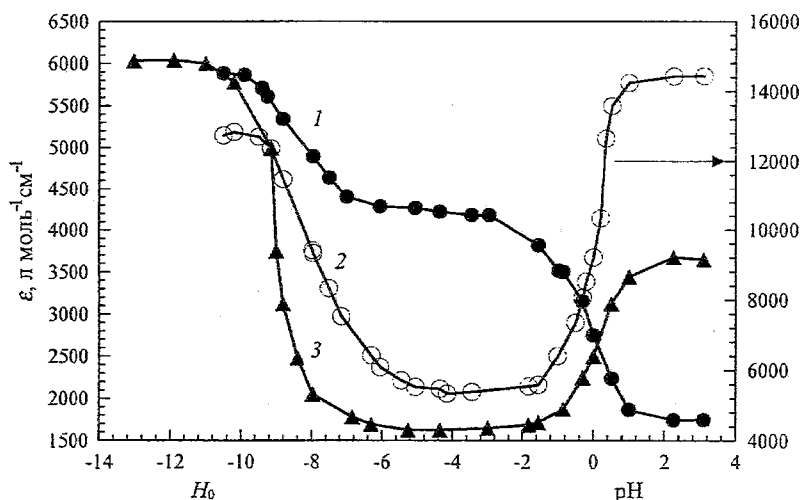
Таблица 1

УФ спектральные характеристики свободных оснований моно- и дикационов аннелированных гетероциклов 1—6

Соединение	λ_{\max}^B (ϵ_{\max}^B)	$\lambda_{\max}^{BH^+}$ ($\epsilon_{\max}^{BH^+}$)	$\lambda_{\max}^{BH_2^{2+}}$ ($\epsilon_{\max}^{BH_2^{2+}}$)
1	225 (42000), H ₂ SO ₄ (pH 1)	230 (31000), 291 (3730), 56.9% H ₂ SO ₄ (H_0 -4.15)	228 (38000), 95.7% H ₂ SO ₄ (H_0 -9.90)
2	207 (16200), 260 (3000), 310 (2000), H ₂ SO ₄ (pH 1)	<200 (>15000), 253 (3800), 393 (300), 64.5% H ₂ SO ₄ (H_0 -5.05)	250 (6300), 95.7% H ₂ SO ₄ (H_0 -9.90)
3	<200 (>15000), 272 (3750), этанол (pH 7)	<200 (>15000), 258 (4100), 64.5% H ₂ SO ₄ (H_0 -5.05)	270 (6200), 110% олеум (H_0 -13.03)
4	240 (3750), 345 (4900), буферный раствор H ₃ PO ₄ (pH 2.26)	223 (10300), 73.33% H ₂ SO ₄ (H_0 -6.31)	—
5	218 (31000), 290 (4000), буферный раствор H ₃ PO ₄ (pH 2.26)	215 (27000), 50.75% H ₂ SO ₄ (H_0 -3.45)	—
6	215 (14000), 290 (1200), буферный раствор H ₃ PO ₄ (pH 2.26)	210 (11600), 73.33% H ₂ SO ₄ (H_0 -6.31)	—

Независимо от формы существования в растворе гетероциклов 1—6 в электронных спектрах наблюдаются две-три полосы поглощения (табл. 1), что характерно для анелированных систем [9, 12]. Картина изменения электронных спектров при моно- и дипротонизации индивидуальна для каждого изученного соединения. Введение в положение 6 триазолопиримидина 3 заместителей NO_2 , Br, Cl приводит к батохромному сдвигу полос поглощения оснований и протонированных форм. Данный эффект особенно выражен для нитропроизводного.

Зависимости молярного показателя поглощения ϵ при $\lambda_{\text{анал}}$ от функции кислотности H_0 для гетероциклов 1—6 имеют типичную для протолитических процессов S-образную форму (рисунок). Зависимость ϵ от H_0 для незамещенных гетероциклов 1—3 имеет более сложный характер — наблюдаются два скачка в различных областях кислотности. Последнее обусловлено первым и вторым протонированием гетероциклического основания.



Зависимость молярного показателя поглощения от кислотности среды соединений: соединение 1 — кривая 1; соединение 3 — кривая 2; соединение 4 — кривая 3

В случае нитро- и галоген триазолопиримидинов 4—6 в доступном диапазоне кислотности зафиксировать спектрально вторичное протонирование не удалось, что объясняется электроноакцепторным характером заместителей.

Величины $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ и $\text{p}K_{\text{BH}^{2+}}$, полученные из зависимостей ϵ от pH , H_0 при аналитических длинах волн (табл. 2), рассчитывали методом Эйтса—МакКлелланда [13]. Все исследованные гетероциклы являются слабыми основаниями. Анелирование существенно понижает основность как азинового, так и азольного циклов конденсированной системы ($\text{p}K_{\text{BH}^+}$ пиримидина, пиразола и 1,2,4-триазола соответственно 2.48, 1.23 и 2.45 [9, 14]), что не противоречит известным данным [14—16].

Различие между константами первой и второй протонизации незамещенных пиразолопиримидина (1), триазолотриазина (2) и триазолопиримидина (3) очень велико и составляет 8—9 порядков. Отметим, что подобная картина отмечалась ранее и для неанелированных азинов [17].

Интересно оценить влияние числа атомов азота в конденсированной системе на основность азолоазинов. Как видно из табл. 2, величины констант основности гетероциклов 1—3 между собой различаются незначительно. Следовательно, увеличение числа атомов азота в системе существенно не сказывается на ее основности.

Показатели констант основности (pK_{BH}^+ , K_{BH}^{2+}) для соединений 1—6*

Со- еди- не- ние	Первое протонирование				Второе протонирование			
	pK_{BH}^+	$x(m)$	r	n	pK_{BH}^{2+}	$x(m)$	r	n
1	0.03±0.02	0.81±0.02	0.98	5	-7.87±0.30	0.55±0.1	0.98	5
2	-0.04±0.02	0.99±0.03	0.97	6	-8.00±0.10	1.1±0.2	0.99	5
3	0.21±0.03	0.84±0.02	0.98	5	-9.00±0.09	1.13±0.1	0.99	6
4	-1.52±0.04	0.60±0.07	0.99	5	—	—	—	—
5	-0.19±0.03	0.86±0.02	0.97	6	—	—	—	—
6	-0.85±0.05	0.94±0.04	0.97	6	—	—	—	—

* $\lg I = -x \cdot pH + pK_{BH}^+$, $pK_{BH}^+ = pK'_{BH}^+ / x$; $\lg I = -m \cdot H_0 + pK_{BH}^{2+}$, $pK_{BH}^{2+} = pK'_{BH}^{2+} / m$.

Влияние заместителей в положении 6 триазолопиримидинов 3—6 на основность (табл. 2) существенно слабее, чем в случае неаннелированных гетероциклов [9, 14, 18]. Не удалось выявить каких-либо корреляционных зависимостей величин констант основности (pK_{BH}^+) от электронных констант заместителей. Например, коэффициент корреляции r для зависимости pK_{BH}^+ — σ не превышает 0.85.

Сольватационные коэффициенты (x , m) в уравнении Эйтса—МакКлелланда для изученных гетероциклов 2—6 в большинстве случаев лежат в допустимых пределах, что свидетельствует о применимости функции кислотности Гаммета для описания первого и второго протонирования данных соединений [11, 19]. Исключение составляет пиразолопиримидин 1, для которого величины сольватационных коэффициентов в случае первого и особенно второго протонирования существенно ниже единицы (табл. 2). Возможно, это связано с изменением центра протонирования при переходе к гетероциклу 1.

Для дополнительной интерпретации полученных экспериментальных данных нами полуэмпирическим методом АМ1 были рассчитаны энтальпии образования свободных оснований, а также возможных таутомерных форм соответствующих сопряженных кислот — моно- и дикатионов гетероциклов 1—6 (табл. 3). Выбор метода АМ1 обусловлен его хорошей применимостью для расчетов термодинамических параметров ароматических азотсодержащих гетероциклов [20, 21]. Из табл. 3 видно, что термодинамическая стабильность таутомерных форм сопряженных кислот 1—6 существенно различается.

Полученные результаты позволили составить наиболее вероятные схемы протонирования аннелированных гетероциклов 1—6.

Таблица 3

Величины энтальпий образования свободных оснований и сопряженных кислот гетероциклов 1–6, рассчитанные полуэмпирическим методом АМ1

№	Соединение	ΔH_f , ккал/моль	№	Соединение	ΔH_f , ккал/моль
1a		110.74	2h		586.22
1b		272.96	2i		608.81
1c		267.31	2j		608.47
1d		542.62	2k		622.55
2a		152.57	3a		126.54*
2b		316.33	3b		296.59* ²
2c		319.10	3c		276.90* ³
2d		346.11	3d		287.58* ⁴
2e		326.04	3e		544.69
2f		602.78	3f		638.86
2g		596.36	3g		555.46

* Для свободных оснований 6-замещенных 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидинов, ΔH_f , ккал/моль:
4a — 133.99; 5a — 132.62; 6a — 121.47.

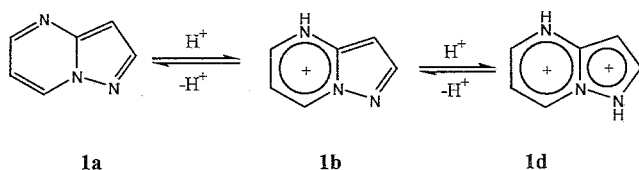
*² Для $1H^+$ - катионов 6-замещенных 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидинов ΔH_f , ккал/моль:
4b — 317.37; 5b — 305.89; 6b — 294.18.

*³ Для $3H^+$ - катионов 6-замещенных 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидинов ΔH_f , ккал/моль:
4c — 297.97; 5c — 286.32; 6c — 274.77.

*⁴ Для $4H^+$ - катионов 6-замещенных 1,2,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидинов ΔH_f , ккал/моль:
4d — 309.13; 5d — 297.62; 6d — 286.81.

Пиразоло[1,5-*a*]пиримидин (1). При протонировании пиразолопиримидина **1** возможно образование двух таутомерных форм монокациона **1b**, **1c** (табл. 3) и только одной формы дикациона **1d**. Согласно данным табл. 3, наиболее стабильным является монокацион **1c**, который устойчивее формы **1b** более, чем на 5 ккал/моль. Следовательно, можно ожидать, что центром протонирования пиразолопиримидина будет атом азота пиримидинового фрагмента молекулы (схема 1).

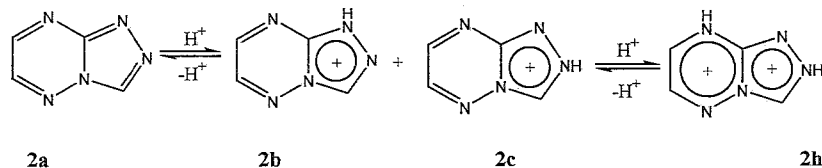
Схема 1



Как известно, неаннелированный пиразол (pK_{BH^+} 2.48 [14]) более основен, чем пиримидин (pK_{BH^+} 1.23, [17]), но, по-видимому, аннелирование понижает основность пиразольного фрагмента более значимо, чем пиримидинового.

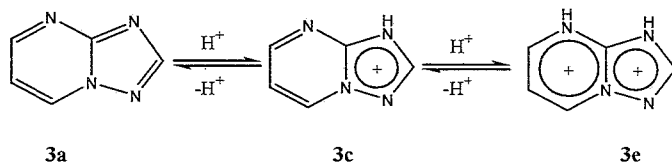
1,2,4-Триазоло[4,3-*b*]-1,2,4-триазин. Триазолотриазин **2a** имеет четыре неравноценных центра основности. Схема протонирования данного гетероцикла довольно сложна: теоретически возможно образование четырех форм монокациона **2b—e** и шести форм дикациона **2f—k** (табл. 3). Наиболее термодинамически стабильными являются монокацион **2b** и дикацион **2h** (схема 2).

Схема 2



В отличие от пиразолопиримидина **1a**, первое протонирование триазолотриазина **2a** предпочтительно по азольному фрагменту молекулы. Отметим, что термодинамическая стабильность $1H^+$ - (**1b**) и $2H^+$ -катионов (**2c**) различается незначительно (не более 3 ккал/моль). Можно ожидать, что в растворах будут присутствовать обе эти формы. Протонирование по азиновому фрагменту на 10 ккал/моль энергетически менее выгодно. При втором протонировании наиболее стабильными являются дикационы **2g** и **2h**. Катион **2h** устойчивее катиона **2g** на 10 ккал/моль, что обусловлено, очевидно, дестабилизированием катиона **2g** за счет взаимного отталкивания фрагментов NH.

1,2,4-Триазоло[1,5-*a*]пиримидины. Протонирование триазолопиримидинов происходит преимущественно в положение 3 гетероцикла (триазольный фрагмент) с образованием монокационов **3c—6c** (схема 3). Катионы **3b—6b** дестабилизированы вследствие влияния атома азота "пиррольного" типа в положении 8. Как и в случае триазолотриазина протонизация триазолопиримидинов по азиновому фрагменту с образованием катионов **3d—6d** маловероятна. Второе протонирование гетероциклов **3—6** проходит по пиримидиновому фрагменту с образованием дикационов **3e—6e**. Отметим, что взаимное отталкивание двух фрагментов NH дикационов **3e—6e** оказывает меньшее дестабилизирующее действие, чем влияние одного "пиррольного" атома азота.



Присутствие заместителей в положении 6 триазолопиримидинового цикла не сказывается на принципиальной схеме протонирования.

Принимая во внимание схемы 1—3, были рассчитаны величины сродства к протону в газовой фазе (PA , PA^+) соответствующих оснований и монокационов (табл. 4).

Таблица 4

Величины констант основности (pK_{BH^+}), сродства к протону в газовой фазе оснований и сопряженных кислот (PA , PA^+ , ккал/моль), вычисленные с учетом образования наиболее стабильных форм сопряженной кислоты гетероциклов 1—6

№	pK_{BH^+}	PA	PA^+	№	pK_{BH^+}	PA	PA^+
1	0.3	158.34	39.58	4	-1.52	150.95	—
2	-0.04	151.14	45.01	5	-0.19	161.20	—
3	0.21	164.54	47.11	6	-0.85	161.60	—

Величины PA , PA^+ рассчитывали по уравнению: $PA = \Delta H(H^+) + \Delta H_B - \Delta H_{BH^+}$, где $\Delta H(H^+) = 314.9$ ккал/моль (AM1), ΔH_B , ΔH_{BH^+} — энтальпии образования протона, основания и протонированной формы соответственно [22].

Как известно, для азолов и азинов были найдены хорошие корреляционные зависимости между величинами pK_{BH^+} и величинами PA [15, 23, 24]. Однако для конденсированных гетероциклов, изученных в настоящей работе, подобные количественные корреляции отсутствуют. Это объясняется несколькими причинами. Во-первых, протонирование аннелированных гетероциклических свободных оснований и их монокационов в растворах может приводить не к какой-то конкретной форме сопряженной кислоты, а к равновесной смеси таутомеров. Во-вторых, при протонировании аннелированных гетероциклов принципиальное значение приобретают межмолекулярные эффекты.

В результате выполненного исследования можно сделать следующее общее заключение — поведение аннелированных азолоазинов в кислотных средах индивидуально для каждого ряда гетероциклов, что было показано нами на примере соединений 1—6. Характер сольватации свободных оснований и соответствующих сопряженных кислот различен, что выражается в значениях сольватационных коэффициентов (x , m) [25]. Последнее может быть обусловлено наличием различных центров протонирования и дипротонирования в исследованных соединениях — для пиразолопиримидина 1 первое протонирование проходит по атому азота азинового фрагмента, а для триазолотриазина 2 и триазолопиримидинов 3—6 — азольного фрагмента. По-видимому, этим же обусловлено отсутствие обобщающих закономерностей типа "свойство—

свойство" для конденсированных гетероциклов в отличие от их неаннелированных аналогов. Очевидно, что для окончательных ответов на поставленные вопросы требуются дополнительные исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры поглощения записаны на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 40. Концентрацию серной кислоты в водных растворах определяли потенциометрическим титрованием с точностью ± 0.2 мас.%. Значения функции кислотности H_0 взяты из публикации [26]. Для изучения основности применялись водные буферные растворы с ионной силой μ 0.01, приготовленные согласно работе [27]. Модельные гетероциклы **1**, **3–6** синтезировали и очищали известными методами как описано в работах: пиазоло[1,5-*a*]пиримидин **1** — [28]; триазоло[1,5-*a*]пиримидин **3** — [29], 6-нитротриазоло[1,5-*a*]пиримидин **4** — [30]; 6-бром- и 6-хлортриазоло[1,5-*a*]пиримидины **5**, **6** — [31]. Свойства полученных соединений соответствовали литературным данным [28–31]. Триазоло[4,3-*b*]триазин **2** был синтезирован усовершенствованным способом, приведенным в работе [32].

Триазоло[4,3-*b*]триазин (2). К раствору 1.56 мл (10.6 ммоль) глиоксаля и 2 г (8.8 ммоль) гидроксида 3,4-диамино-1,2,4-триазола в 10 мл воды добавляют 0.4 мл конц. HCl и перемешивают при 60°C в течение 40 мин. Растворитель отгоняют в вакууме при температуре, не превышающей 60°C. Остаток многократно обрабатывают этилацетатом. Получают 0.56 г (52%), т. пл. 163–164°C (по данным работы [33], т. пл. 165–166°C). Найдено, %: С 40.06; Н 2.59; N 57.77. $C_4H_3N_5$. Вычислено, %: С 39.67; Н 2.50; N 57.83. Спектр ЯМР 1H (DMCO- d_6 , 100 МГц, δ , м.д.): 8.75 (с, 2H, $CH_{\text{триазин}}$); 9.70 (с, 1H, $CH_{\text{триазол}}$).

Расчеты методом AM1 выполнены по программе MOPAC [34].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. T. Eicher, S. Hauptmann, *The chemistry of heterocycles: Thieme organic chemistry monograph series*, Thieme, Stuttgart, N. Y., 1995, 504.
2. A. Kleemann, J. Engel, B. Kutscher, D. Reichert, *Pharmaceutical Substances. Version 1.0*, Thieme, Stuttgart, N. Y., 1999.
3. *Перспективные направления химии и химической технологии*, под ред. А. С. Дудырева, В. В. Богданова, Химия, Ленинград, 1990, 248.
4. А. Ф. Пожарский, А. Т. Солдагенков, *Молекулы — перстни*, Химия, Москва, 1993.
5. M. A. Romero, J. M. Salas, M. Quiros, M. P. Sanchez, J. Molina, J. Elbahaoui, R. Faure, *J. Mol. Struct.*, **354**, 189 (1995).
6. S. B. Sanni, J. M. M. Smits, P. T. Beurskens, J. G. Haasnoot, J. Schild, A. T. H. Lenstra, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **16**, 823 (1986).
7. A. R. Katritzky, M. Karelson, N. Malhotra, *Heterocycles*, **32**, 127 (1991).
8. A. R. Katritzky, M. Karelson, P. A. Harris, *Heterocycles*, **32**, 329 (1991).
9. *Физические методы в химии гетероциклических соединений*, под ред. А. Р. Катрицкого, Химия, Москва, Ленинград, 1966.
10. В. И. Иванский, *Химия гетероциклических соединений*, Высшая школа, Москва, 1978.
11. В. А. Островский, Г. И. Колдобский, *Слабые органические основания*, Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1990.
12. R. H. Abu-Eittah, M. M. Hamed, A. Nigm, A. El-Azhary, *Int. J. Quantum. Chem.*, **28**, N 6, Pt. 1, 731 (1985).
13. R. E. Trifonov, N. I. Rtishchev, V. A. Ostrovskii, *Spectrochim. acta. Part A*, **52**, N 14, 1878 (1996).
14. J. Catalan, J. L. M. Abboud, J. Elguero, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **41**, 187 (1987).
15. J. Catalan, R. M. Claramunt, J. Elguero, J. Laynez, M. Menendez, F. Anvia, J. H. Quian, M. Taagepera, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4105 (1988).
16. J. A. Zoltewicz, L. W. Deady, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **22**, 71 (1978).
17. Т. Джилкрист, *Химия гетероциклических соединений*, Мир, Москва, 1996, 464.
18. F. Gago, J. Alvarez-Builla, J. Elguero, *J. Chromatogr.*, **449**, N 1, 95 (1988).
19. Ю. Л. Халдна, *Успехи химии*, **49**, вып. 7, 1174 (1980).
20. A. A. Shaffer, S. G. Wierschke, *J. Comput. Chem.*, **14**, N 1, 75 (1993).
21. V. K. Turchaniniov, S. V. Eroshchenko, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **85**, 371 (1992).

22. М. И. Кабачник, *Успехи химии*, **48**, вып.9, 1523 (1979).
23. Р. Е. Трифонов, Автореф. дис. канд. хим. наук, Санкт-Петербург, 1998.
24. В. А. Островский, Г. Б. Ерусалимский, М. Б. Шербинин, *ЖОрХ.*, **29**, вып. 7, 1297 (1993).
25. J. Catalan, M. Sanchez-Cabezudo, J. L. G. De Paz, J. Elguero, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **166**, N 2, 415 (1988).
26. R. A. Cox, K. Yates, *Can. J. Chem.*, **61**, 2225 (1983).
27. D. D. Perrin, *Austral. J. Chem.*, **16**, 572 (1963).
28. G. Mühmel, R. Hanke, E. Breitmaier, *Synthesis*, N 8, 673 (1982).
29. M. Kuenstlinger, E. Breitmaier, *Synthesis*, N 1, 44 (1983).
30. В. Л. Русинов, И. Я. Постовский, А. Ю. Петров, Е. О. Сидоров, Ю. А. Азев, *ХГС*, № 11, 1854 (1981).
31. Y. Makisumi, *Chem. Pharm. Bull.*, **9**, 808 (1961).
32. F. G. Stevens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1221 (1972).
33. J. Daunis, H. Lopez, G. Maury, *J. Org. Chem.*, **42**, 1018 (1977).
34. J. J. P. Stewart, *МОРАС 6.0, QCPE Program 455*, Bloomington, IN (1990).

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт, Санкт-Петербург
198013, Россия
e-mail: trifonov@actor.ru

Поступило в редакцию 23.03.2000

^a Институт органического синтеза,
Уральское отделение РАН,
Екатеринбург 620219, Россия